

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-327284

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

C23C 28/00
C22C 27/02
C23C 4/06
C23C 4/10
C23C 26/00
F01D 5/28
F01D 25/00
F02C 7/00

(21)Application number : 2002-024895

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 01.02.2002

(72)Inventor : ZHAO JI-CHENG
JACKSON MELVIN ROBERT
BEWLAY BERNARD PATRICK

(30)Priority

Priority number : 2001 775737 Priority date : 02.02.2001 Priority country : US

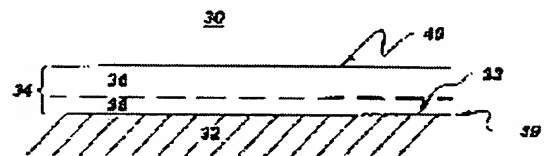
(54) OXIDATION RESISTANT FILM FOR NIOBIUM-BASED SILICIDE COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the oxidation resistance of a composite material of niobium-based high melting metals (Nb-based RMIC) in high temperature.

SOLUTION: An environmentally resistant film (34) containing silicon, titanium, chromium, and niobium is provided on the Nb based RMIC.

The invention includes a turbine system (10) having turbine components (11) comprising Nb-based RMIC, the environmentally resistant film (34) deposited on the surface of the Nb-based RMIC (33), and a thermal barrier coating (42) deposited on the external surface (40) of the environmentally resistant film (34). A method for manufacturing the turbine part (11) with the environmentally resistant film, and a method for covering the Nb based RMIC substrate (32) with the environmentally resistant film, are also disclosed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-327284
(P2002-327284A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	B 3 G 0 0 2
C 2 2 C 27/02	1 0 2	C 2 2 C 27/02	1 0 2 Z 4 K 0 3 1
C 2 3 C 4/06		C 2 3 C 4/06	4 K 0 4 4
4/10		4/10	
26/00		26/00	A

審査請求 未請求 請求項の数61 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-24895(P2002-24895)
(22) 出願日 平成14年2月1日 (2002. 2. 1)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 7 7 5 7 3 7
(32) 優先日 平成13年2月2日 (2001. 2. 2)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1 番
(72) 発明者 チー・チェン・チャオ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ
ユナ、アパートメント・132、ブルックシ
ャー・ドライブ、2475 番
(74) 代理人 100093908
弁理士 松本 研一

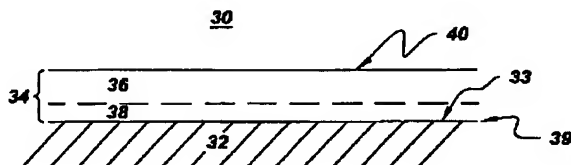
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニオブ基ケイ化物複合材料用耐酸化性皮膜

(57) 【要約】

【課題】 ニオブ基高融点金属金属間複合材 (Nb 基 R M I C) の高温での耐酸化性を改良する。

【解決手段】 Nb 基 R M I C 上に、ケイ素、チタン、クロム及びニオブを含有する耐環境性皮膜 (3 4) を設ける。本発明は、少なくとも1種のNb 基 R M I C、このNb 基 R M I C の表面 (3 3) 上に堆積された耐環境性皮膜 (3 4) 及び耐環境性皮膜 (3 4) の外面 (4 0) 上に堆積された遮熱コーティング (4 2) を含むタービン部品 (1 1) を有するタービンシステム (1 0) を提供する。耐環境性皮膜を有するタービン部品 (1 1) を製造する方法、Nb 基 R M I C 基材 (3 2) を耐環境性皮膜 (3 4) で被覆する方法も開示される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1以上のタービン部品(11)を有するタービンシステム(10)であって、上記タービン部品(11)が、

a) チタン、ハフニウム、ケイ素、クロム及びニオブを含有してなるニオブ基耐火金属金属間複合材少なくとも1種、及び

b) 上記ニオブ基高融点金属金属間複合材の表面(33)に設けられた、ケイ素、チタン、クロム及びニオブを含有してなる耐環境性皮膜(34)を含んでなる、タービンシステム(10)。

【請求項2】 前記タービン部品(11)がさらに、前記耐環境性皮膜(34)の外面に設けられた遮熱コーティング(42)を含んでなる、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項3】 前記遮熱コーティング(42)がジルコニア、安定化ジルコニア、ジルコン、ムライト及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の材料を含有してなる、請求項2記載のタービンシステム(10)。

【請求項4】 前記遮熱コーティング(42)の厚さが約50～400μmである、請求項2記載のタービンシステム(10)。

【請求項5】 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材が、約19～24原子%のチタン、約1～5原子%のハフニウム、約11～22原子%のケイ素、約5～14原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項6】 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材が、約19～24原子%のチタン、約1～5原子%のハフニウム、約7原子%以下のタンタル、約11～22原子%のケイ素、約6原子%以下のゲルマニウム、約12原子%以下のホウ素、約5～14原子%のクロム、約4原子%以下の鉄、約4原子%以下のアルミニウム、約3原子%以下のスズ、約3原子%以下のタングステン、約3原子%以下のモリブデン及び残部のニオブを含有してなる、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項7】 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材中に存在するニオブとタンタルの原子%の合計と前記ニオブ基高融点金属金属間複合材中に存在するチタンとハフニウムの原子%の合計との比が約1.4～約2.2の値を有し、ケイ素とゲルマニウムとホウ素の合計が前記ニオブ基高融点金属金属間複合材の約11～24原子%を占め、鉄とクロムの合計が前記ニオブ基高融点金属金属間複合材の約5～14原子%を占める、請求項6記載のタービンシステム(10)。

【請求項8】 前記耐環境性皮膜(34)が、約43～67原子%のケイ素、約2～25原子%のチタン、約1～25原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項9】 前記耐環境性皮膜(34)が、約50～67原子%のケイ素、約8～16原子%のチタン、約4～12原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項8記載のタービンシステム(10)。

【請求項10】 前記耐環境性皮膜(34)が、約66原子%のケイ素、約10原子%のチタン、約5原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項9記載のタービンシステム(10)。

【請求項11】 前記耐環境性皮膜(34)がさらに、ホウ素、スズ及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有し、ホウ素とスズと鉄の合計が前記耐環境性皮膜(34)の約5原子%以下を占める、請求項8記載のタービンシステム(10)。

【請求項12】 前記耐環境性皮膜(34)がさらに約20原子%以下のゲルマニウムを含有し、ゲルマニウムがケイ素を置換している、請求項8記載のタービンシステム(10)。

【請求項13】 前記耐環境性皮膜(34)がさらに、ハフニウム、タンタル、アルミニウム、タングステン及びモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の元素を約3原子%以下含有してなる、請求項8記載のタービンシステム(10)。

【請求項14】 前記耐環境性皮膜(34)の厚さが約10～200μmである、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項15】 前記タービン部品(11)が回転ブレード(12)、ペーン(16)、シュラウド(18)、ノズル(20)又は燃焼器(24)である、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項16】 前記タービンシステム(10)が航空機用タービンシステムである、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項17】 前記タービンシステム(10)が陸用タービンシステムである、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項18】 前記タービンシステム(10)が船舶用タービンシステムである、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項19】 前記タービン部品(11)が約2000～2500°Fの範囲で耐酸化性である、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項20】 前記タービン部品(11)が約1400～1800°Fの範囲で耐ベスティング性である、請求項1記載のタービンシステム(10)。

【請求項21】 ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)用の耐環境性皮膜(34)であって、約43～67原子%のケイ素、約2～25原子%のチタン、約1～25原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる耐環境性皮膜(34)。

【請求項22】 さらにNb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z相

(式中、 $1 > (x+y) \geq 0$) を含み、この $Nb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z$ 相が前記耐環境性皮膜 (34) の 50 体積%以上を占める、請求項 21 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 23】 さらに $Ti_{1-x}Nb_zSi_w$ 相及び $Ti_{1-x}Nb_zSi_w$ 相 (式中、 $5 > z, w \geq 0$) から選択される少なくとも 1 相を含んでなる、請求項 22 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 24】 前記 $Nb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z$ 相が前記耐環境性皮膜 (34) の外面 (40) 付近に濃縮され、前記 $Ti_{1-x}Nb_zSi_w$ 相及び $Ti_{1-x}Nb_zSi_w$ 相が前記耐環境性皮膜 (34) と前記ニオブ基高融点金属金属間複合材基材 (32) との界面領域 (38) に濃縮されている、請求項 23 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 25】 前記耐環境性皮膜 (34) が、約 50 ~ 67 原子%のケイ素、約 8 ~ 16 原子%のチタン、約 4 ~ 12 原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項 21 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 26】 前記耐環境性皮膜 (34) が、約 66 原子%のケイ素、約 10 原子%のチタン、約 5 原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項 21 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 27】 前記耐環境性皮膜 (34) がさらに、ホウ素、スズ及び鉄からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含有し、ホウ素とスズと鉄の合計が前記耐環境性皮膜 (34) の約 5 原子%以下を占める、請求項 21 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 28】 前記耐環境性皮膜 (34) がさらに約 20 原子%以下のゲルマニウムを含有し、ゲルマニウムがケイ素を置換している、請求項 21 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 29】 前記耐環境性皮膜 (34) がさらに、ハフニウム、タンタル、アルミニウム、タングステン及びモリブデンからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を約 1 原子%以下含有してなる、請求項 21 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 30】 前記耐環境性皮膜 (34) の厚さが約 10 ~ 200 μm である、請求項 21 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 31】 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材基材 (32) がタービン部品である、請求項 21 記載の耐環境性皮膜 (34)。

【請求項 32】 1 以上のタービン部品を有するタービンシステム (10) であって、前記タービン部品が、
a) チタン、ハフニウム、ケイ素、クロム及びニオブを含有してなるニオブ基高融点金属金属間複合材少なくとも 1 種、
b) 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材の表面に設けられた、約 43 ~ 67 原子%のケイ素、約 2 ~ 25 原子%のチタン、約 1 ~ 25 原子%のクロム及び残部のニオブ

を含有してなる耐環境性皮膜 (34)、及び
c) 前記耐環境性皮膜 (34) の外面に設けられた遮熱コーティング (42) を含んでなる、タービンシステム (10)。

【請求項 33】 前記遮熱コーティングがジルコニア、安定化ジルコニア、ジルコン、ムライト及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の材料を含有してなる、請求項 32 記載のタービンシステム (10)。

【請求項 34】 前記遮熱コーティング (42) の厚さが約 50 ~ 400 μm である、請求項 32 記載のタービンシステム (10)。

【請求項 35】 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材が、約 19 ~ 24 原子%のチタン、約 1 ~ 5 原子%のハフニウム、約 11 ~ 22 原子%のケイ素、約 5 ~ 14 原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項 32 記載のタービンシステム (10)。

【請求項 36】 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材が、約 19 ~ 24 原子%のチタン、約 1 ~ 5 原子%のハフニウム、約 7 原子%以下のタンタル、約 11 ~ 22 原子%のケイ素、約 6 原子%以下のゲルマニウム、約 12 原子%以下のホウ素、約 5 ~ 14 原子%のクロム、約 4 原子%以下の鉄、約 4 原子%以下のアルミニウム、約 3 原子%以下のスズ、約 3 原子%以下のタングステン、約 3 原子%以下のモリブデン及び残部のニオブを含有してなる、請求項 32 記載のタービンシステム (10)。

【請求項 37】 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材中に存在するニオブとタンタルの原子%の合計と前記ニオブ基高融点金属金属間複合材中に存在するチタンとハフニウムの原子%の合計との比が約 1.4 ~ 約 2.2 の値を有し、ケイ素とゲルマニウムとホウ素の合計が前記ニオブ基高融点金属金属間複合材の約 11 ~ 24 原子%を占め、鉄とクロムの合計が前記ニオブ基高融点金属金属間複合材の約 5 ~ 14 原子%を占める、請求項 36 記載のタービンシステム (10)。

【請求項 38】 $Nb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z$ 相 (式中、 $1 > (x+y) \geq 0$) が前記耐環境性皮膜 (34) の 50 体積%以上を占める、請求項 32 記載のタービンシステム (10)。

【請求項 39】 前記耐環境性皮膜 (34) がさらに $Ti_{1-x}Nb_zSi_w$ 相及び $Ti_{1-x}Nb_zSi_w$ 相 (式中、 $5 > z, w \geq 0$) から選択される少なくとも 1 相を含んでなる、請求項 38 記載のタービンシステム (10)。

【請求項 40】 前記 $Nb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z$ 相が前記耐環境性皮膜 (34) の外面 (40) 付近に濃縮され、前記 $Ti_{1-x}Nb_zSi_w$ 相及び $Ti_{1-x}Nb_zSi_w$ 相が前記耐環境性皮膜 (34) と前記ニオブ基高融点金属金属間複合材基材 (32) との界面領域 (38) に濃縮されている、請求項 39 記載のタービンシステム (10)。

【請求項41】 前記耐環境性皮膜(34)が、約50～67原子%のケイ素、約8～16原子%のチタン、約4～12原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項42】 前記耐環境性皮膜(34)が、約66原子%のケイ素、約10原子%のチタン、約5原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項41記載のタービンシステム(10)。

【請求項43】 前記耐環境性皮膜(34)がさらに、
10 ホウ素、スズ及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有し、ホウ素とスズと鉄の合計が前記耐環境性皮膜(34)の約5原子%以下を占める、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項44】 前記耐環境性皮膜(34)がさらに約20原子%以下のゲルマニウムを含有し、ゲルマニウムがケイ素を置換している、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項45】 前記耐環境性皮膜(34)がさらに、
20 ハフニウム、タンタル、アルミニウム、タングステン及びモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の元素を約3原子%以下含有してなる、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項46】 前記耐環境性皮膜(34)の厚さが約10～200μmである、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項47】 前記タービン部品(11)が回転ブレード(12)、ペーン(16)、シュラウド(18)、ノズル(20)又は燃焼器(24)である、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項48】 前記タービンシステム(10)が航空
30 機用タービンシステムである、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項49】 前記タービンシステム(10)が陸用タービンシステムである、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項50】 前記タービンシステム(10)が船舶用タービンシステムである、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項51】 前記タービン部品(11)が約2000～2500°Fの範囲で耐酸化性である、請求項32
40 記載のタービンシステム(10)。

【請求項52】 前記タービン部品(11)が約1400～1800°Fの範囲で耐ベスティング性である、請求項32記載のタービンシステム(10)。

【請求項53】 ケイ素、チタン、クロム及びニオブを含有してなる耐環境性皮膜(34)を表面に有するニオブ基高融点金属金属間複合材からなるタービン部品(11)の製造方法であって、

a) タービン部品(11)へと成形したニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)を用意する工程、及び

b) 前記タービン部品(11)の表面(33)に耐環境性皮膜(34)を堆積する工程を含んでなる方法。

【請求項54】 耐環境性皮膜(34)を堆積する工程が、

a) 粘稠なバインダからなり、ケイ素、クロム及びチタンを含有してなるスラリーを用意する工程、

b) ニオブ基高融点金属金属間複合材(32)を前記スラリーに浸漬し、ニオブ基高融点金属金属間複合材をスラリーで被覆する工程、及び

10 c) ニオブ基高融点金属金属間複合材(32)を約1200℃以上の温度で約1時間以上熱処理する工程を含んでなる、請求項53記載の方法。

【請求項55】 耐環境性皮膜(34)を堆積する工程が、

a) イオンプラズマ成膜、真空プラズマ溶射、高速ガス炎溶射、物理蒸着及び化学蒸着から選択される堆積方法を用いて、ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)上にケイ素、チタン、クロム及びニオブを堆積する工程、及び

20 b) ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)を約1200℃以上の温度で約1時間以上熱処理する工程を含んでなる、請求項53記載の方法。

【請求項56】 さらに前記耐環境性皮膜(34)上に遮熱コーティング(42)を堆積する工程を含んでなる、請求項53記載の方法。

【請求項57】 前記耐環境性皮膜(34)が、約43～67原子%のケイ素、約2～25原子%のチタン、約1～25原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項53記載の方法。

30 【請求項58】 ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)を、ケイ素、チタン、クロム及びニオブを含有してなる耐環境性皮膜(34)で被覆する方法であって、

a) ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)を用意する工程、及び

b) 前記ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)の表面に耐環境性皮膜(34)を堆積する工程を含んでなる方法。

【請求項59】 耐環境性皮膜(34)を堆積する工程
40 が、

a) 粘稠なバインダからなり、ケイ素、クロム及びチタンを含有してなるスラリーを用意する工程、

b) ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)を前記スラリーに浸漬し、ニオブ基高融点金属金属間複合材基材をスラリーで被覆する工程、及び

c) ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)を約1200℃以上の温度で約1時間以上熱処理する工程を含んでなる、請求項58記載の方法。

【請求項60】 耐環境性皮膜(34)を堆積する工程
50 が、

a) イオンプラズマ成膜、真空プラズマ溶射、高速ガス炎溶射、物理蒸着及び化学蒸着から選択される堆積方法を用いて、ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)上にケイ素、チタン、クロム及びニオブを堆積する工程、及び

b) ニオブ基高融点金属金属間複合材基材(32)を約1200℃以上の温度で約1時間以上熱処理する工程を含んでなる、請求項57記載の方法。

【請求項61】 前記耐環境性皮膜(34)が、約43～67原子%のケイ素、約2～25原子%のチタン、約1～25原子%のクロム及び残部のニオブを含有してなる、請求項57記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はタービンスystemに関する。具体的には、本発明はかかるタービンスystemの部品に関する。さらに具体的には、本発明はニオブ基高融点金属金属間複合材から形成されたタービン部品に関する。また、本発明はかかるタービン部品用の耐環境性皮膜に関する。

【0002】

【従来技術】航空機用タービン、陸用タービン、船舶用タービンなどのタービンスystem及びその部品(以下「タービン部品」と呼ぶ)は、典型的には、Ni基超合金と呼ばれるニッケル(Ni)基材料から作られる。これらのNi基超合金から形成されたタービン部品は、タービン作動時に通常みられる高温、高応力、高圧条件下で望ましい化学的及び物理的特性を発揮する。例えば、最新式ジェットエンジンタービン翼形部の最高表面温度は約2100°F(約1150℃)に達しており、これは大半のNi基超合金の溶融温度(T_m)の約85%に相当する。

【0003】現在まで、Ni基超合金はタービンスystem用途に望まれるレベルの性能を提供しており、かかるNi基超合金の開発が広く行われてきた。かかる広範な研究の結果、この分野は既に成熟しており、近年この分野での顕著な改良はわずかしかない。一方、代替タービン部品材料の開発に向けての研究が行われている。

【0004】こうした代替材料として、ニオブ(Nb)基高融点金属金属間複合材(niobium based refractory metal intermetallic composite、以下「Nb基RMIC」という)がある。大半のNb基RMICは約3100°F(約1700℃)を上回る溶融温度を有する。Nb基RMICをその溶融温度の約80%の温度で使用できれば、現在のNi基超合金の作動限界を超える温度での用途にNb基RMICを使用できる可能性がある。

【0005】現在Ni基超合金が使用されているタービン部品用に提案された材料の一つとして、ニオブ(Nb)、ケイ素(Si)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、クロム(Cr)及びアルミニウム(Al)を

含有するNb基RMICがある。これらのNb基RMICは、かかる用途に現在使用されているNi基超合金を凌ぐ高温性能を示す。Nb基RMICの具体例は、Jackson及びBewlayの米国特許第5932033号及び第5942055号に記載されており、またもっと最近ではJackson、Bewlay及びZhaoの「Niobium-Silicide Based Composites Resistant to High Temperature Oxidation (耐高温酸化性ニオブシリサイド基複合材)」と題する米国特許出願第09/735767号(2000年12月13日出願)及び「Niobium-Silicide Based Composites Resistant to Low Temperature Pesting (耐低温ベスティング性ニオブシリサイド基複合材)」と題する米国特許出願第09/735769号(2000年12月13日出願)に記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】Nb基RMICには、現在のNi基超合金部品よりも大幅に高い作動温度を有する次世代タービン部品として使用できる潜在能力はあるが、かかるタービン部品の酸化が依然として問題である。約2000°F～2500°F(約1090～1370℃)の範囲の温度で、高融点材料は急速な酸化を受けるおそれがある。この温度で、成長の遅い酸化物スケールがNb基RMIC上で生じることがあるが、通例これは保護酸化スケールではない。中間温度(例えば約1400～1800°F)では、「ベスティング(pesting)」として知られる別のタイプの酸化が起こる。ベスティングは、中間温度で空気に暴露した後に材料が細片又は粉末へと崩壊することを特徴とする現象である。高融点金属、特にモリブデンは耐ベスティング酸化性に乏しい。

【0007】Nb基RMICの酸化性能の改良に関しては著しい進展がみられるものの、2000～2500°Fの作動温度で長寿命を確保するため、これらの材料から製作したタービン部品に皮膜を設けるのが望ましい。したがって、必要とされているのは、約2000～2500°Fの範囲の温度での耐酸化性及び約1400～1800°Fの範囲の温度での耐ベスティング性を向上させる皮膜を設けたNb基RMIC部品を有するタービンスystemである。同様に、高温での耐酸化性及び中間温度での耐ベスティング性を向上させる、Nb基RMIC用の耐環境性皮膜も必要とされている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、高温での耐酸化性及び中間温度での耐ベスティング性を向上させる皮膜を有するNb基RMIC部品を含むタービンスystemを提供することにより、上記その他のニーズを満足する。本発明は、高温での耐酸化性及び中間温度での耐ベスティング性が向上したNb基RMIC用耐環境性皮膜も提供する。さらに、被覆Nb基RMICタービン部品

の製造方法及びNb基RMICの被覆方法も提供する。
 【0009】したがって、本発明は、第一の態様では、1以上のタービン部品を有するタービンシステムを提供する。このタービン部品は、チタン、ハフニウム、ケイ素、クロム及びニオブを含有するニオブ基高融点金属金属間複合材(Nb基RMIC)と、上記ニオブ基高融点金属金属間複合材の表面に設けられた、ケイ素、チタン、クロム及びニオブを含有する耐環境性皮膜とを含む。

【0010】第二の態様では、本発明は、ニオブ基高融点金属金属間複合材(Nb基RMIC)基材用の耐環境性皮膜を提供する。この耐環境性皮膜は、約43〜67原子%のケイ素、約2〜25原子%のチタン、約1〜25原子%のクロム及び残部のニオブを含有する。

【0011】第三の態様では、本発明は、1以上のタービン部品を有するタービンシステムを提供する。このタービン部品は、チタン、ハフニウム、ケイ素、クロム及び残部のニオブを含有するニオブ基高融点金属金属間複合材(Nb基RMIC)と、上記ニオブ基高融点金属金属間複合材の表面に設けられた耐環境性皮膜と、上記耐環境性皮膜の外表面に設けられた遮熱コーティングとを含む。耐環境性皮膜は、約43〜67原子%のケイ素、約2〜25原子%のチタン、約1〜25原子%のクロム及び残部のニオブを含有する。

【0012】第四の態様では、本発明は、表面に耐環境性皮膜を有するニオブ基高融点金属金属間複合材(Nb基RMIC)からなるタービン部品の製造方法を提供する。耐環境性皮膜はケイ素、チタン、クロム及びニオブを含有する。この方法は、タービン部品へと成形したニオブ基高融点金属金属間複合材基材を用意する工程と、部品の表面に耐環境性皮膜を堆積する工程とを含む。

【0013】第五の態様では、本発明は、ニオブ基高融点金属金属間複合材(Nb基RMIC)基材を耐環境性皮膜で被覆する方法を提供する。耐環境性皮膜はケイ素、チタン、クロム及び残部のニオブを含有する。この方法は、ニオブ基高融点金属金属間複合材基材を用意する工程と、前記ニオブ基高融点金属金属間複合材基材表面に耐環境性皮膜を堆積する工程とを含む。

【0014】本発明の上記その他の態様、効果及び特徴は、以下の詳細な説明、添付図面及び特許請求の範囲から明らかになる。

【0015】

【発明の実施形態】以下の説明において、同じ参照符号は図面全体を通して同一又は対応する部材を示す。また、「上」、「下」、「外」、「内」などの形容語は便宜的な用語であって、限定的な用語と考えるべきではない。

【0016】図面全般、特に図1について説明するが、図面は本発明の好ましい実施形態を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。図1は本発明

のタービンシステム10の概略図である。タービンシステム10は航空機エンジンでも、発電用に汎用されているような陸用タービンシステムでも、船舶用タービンでもよい。

【0017】本発明のタービンシステム10は、正常作動中に約2100°F(約1150°C)以上の温度にさらされる多数のタービン部品11を備える。これらのタービン部品11としては、回転ブレード12、ペーン16、シュラウド18、ノズル20、燃焼器24などがあるが、これらに限定されない。かかるタービン部品11はニオブ基高融点金属金属間複合材(以下、「Nb基RMIC」という)から成形され、現在用いられているニッケル基超合金から成形された同様の部品の作動温度の限界に等しいかそれを超える作動温度を有する。

【0018】本発明において、タービンシステム10のタービン部品11の形成に用いられるNb基RMICは、チタン、ハフニウム、ケイ素、クロム及びニオブを含有する。Nb基RMICは、好ましくは、約19原子%〜約24原子%のチタン、約1原子%〜約5原子%のハフニウム、約11原子%〜約22原子%のケイ素、約5原子%〜約14原子%のクロム及び残部のニオブを含有する。さらに好ましくは、Nb基RMICは、約19〜24原子%のチタン、約1〜5原子%のハフニウム、約7原子%以下のタンタル、約11〜22原子%のケイ素、約6原子%以下のゲルマニウム、約12原子%以下のホウ素、約5〜14原子%のクロム、約4原子%以下の鉄、約4原子%以下のアルミニウム、約3原子%以下のスズ、約3原子%以下のタングステン、約3原子%以下のモリブデン及び残部のニオブを含有する。最も好ましくは、ケイ素とゲルマニウムとホウ素の合計がNb基RMICの約11〜24原子%をなし、鉄とクロムの合計がNb基RMICの約5〜14原子%をなし、Nb基RMIC中に存在するニオブとタンタルの原子%の合計とNb基RMIC中に存在するチタンとハフニウムの原子%の合計との比が約1.4〜約2.2の値を有する、すなわち $1.4 < (Nb + Ta) / (Ti + Hf) < 2.2$ である。

【0019】本発明では、Nb基RMICから形成されたタービン部品11の酸化を課題とする。かかる材料は約2000°F〜約2500°F(約1090°C〜約1370°C)の範囲内の温度で急速な酸化を受けるからである。この温度で通常Nb基RMIC上に生成する成長の遅い酸化物スケールは保護酸化物スケールでないのが通例である。さらに、「ベスティング」として知られる別のタイプの酸化が中間温度(例えば約1400°F〜約1800°F)で生じる。ベスティングは、中間温度で曝露した後材料が細片又は粉末へと崩壊することを特徴とする現象である。高融点金属、特にモリブデンは耐ベスティング酸化性が弱い。

【0020】Nb基RMICから形成されたタービン部

品11の耐酸化性及び耐ベスティング性を改良するために、本発明では、図2に示すように、耐環境性皮膜34をNb基RMIC基材32の表面33に設けて、被覆Nb基RMIC物品30、例えば被覆タービン部品を形成する。耐環境性皮膜34は厚さ約10 μ m～約200 μ mで、ケイ素、チタン、クロム及びニオブを含有する。耐環境性皮膜34は約43～67原子%のケイ素、約2～25原子%のチタン、約1～25原子%のクロム及び残部のニオブを含有するのが望ましい。耐環境性皮膜34は、ホウ素、スズ及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の元素をさらに含んでもよく、この際ホウ素とスズと鉄の合計量は耐環境性皮膜の約5原子%以下をなす。また、耐環境性皮膜34は、さらに約20原子%以下のゲルマニウムを含んでもよく、ここではケイ素をゲルマニウムで置換する。耐環境性皮膜34は、ハフニウム、タンタル、アルミニウム、タングステン及びモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の元素を約3原子%以下含んでもよい。

【0021】好ましくは、耐環境性皮膜34は約50～67原子%のケイ素、約8～16原子%のチタン、約4～12原子%のクロム及び残部のニオブを含有する。最も好ましくは、耐環境性皮膜34は約66原子%のケイ素、約10原子%のチタン、約5原子%のクロム及び残部のニオブを含有する。

【0022】Nb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z相(式中、1>(x+y)≥0)は耐環境性皮膜の約50体積%以上をなす。Nb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z相は耐環境性皮膜34の外面40に隣接した外側領域36に濃縮されていてもよい。Ti_{1-x}Nb_xSi_z相及びTi_{1-x}Nb_xSi_z相(式中、5>z, w≥0)のような他の相も耐環境性皮膜34中に存在し得る。これらの相は少量のクロム及びハフニウムを含有してもよく、耐環境性皮膜34とNb基RMIC基材32との界面39に隣接した界面領域38に濃縮されていてもよい。

【0023】耐環境性皮膜34は、様々な堆積技術でタービン部品11のようなNb基RMIC基材32に施工し得る。かかる堆積技術の一例として、Nb基RMIC基材32を、粘質なバインダを含み、ケイ素、クロム及びチタンを含有するスラリーに浸漬する。浸漬後、Nb基RMIC基材32を約1200℃以上の温度で、好ましくは約1時間以上熱処理して、耐環境性皮膜34を形成する。1200℃での熱処理中に、スラリーはNb基RMIC基材32中のニオブと反応して本発明の耐環境性の層を形成する。さらに1600℃で10時間追加の熱処理を行って耐環境性皮膜34を強化してもよい。イオンプラズマ成膜、真空プラズマ溶射、高速ガス炎溶射、物理蒸着、化学蒸着及びこれらの組合せを始めとする他の方法を用いて、ケイ素、クロム、チタン及びニオブをNb基RMIC基材32上に堆積してもよい。次に、Nb基RMIC基材32を約1200℃以上の温度

で、好ましくは約1時間以上熱処理することにより耐環境性皮膜34を形成する。

【0024】好ましくは、図3に示すように、耐環境性皮膜34に加えて遮熱コーティング(TBC)42を設けて、遮熱コーティングで被覆したNb基RMIC物品50、例えば被覆タービン部品としてもよい。遮熱コーティング42は耐環境性皮膜34の外面40上に堆積する。遮熱コーティング42は厚さ約50 μ m～約400 μ mであり、ジルコニア、他の金属(例えばイットリウム、マグネシウム、セリウムなど)の添加により安定化されたジルコニア、ジルコン、ムライト、これらの組合せ、又は同様の特性を有する他の高融点材料から構成し得る。

【0025】タービン部品11に遮熱コーティング42及び耐環境性皮膜34を施工したら、遮熱コーティングで被覆したタービン部品50をタービンシステム10に装着し得る。

【0026】

【実施例】以下の実施例で本発明の特徴及び利点を例示する。

【0027】実施例1

Nb基RMIC試験片(ボタン形)を本発明の耐環境性皮膜で被覆した。大気プラズマ溶射法により、耐環境性皮膜上にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の遮熱コーティングを堆積した。図4に、本発明の耐環境性皮膜34及びYSZ遮熱コーティング42で被覆した試験片62の微細組織を示す。図4に示す耐環境性皮膜34は、約66原子%のケイ素、約10原子%のチタン、約5原子%のクロム及び約19原子%のニオブという組成を有する。Nb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z相が耐環境性皮膜34の外面40に隣接した外側領域36に濃縮されている。基材試験片62に隣接した耐環境性皮膜34の界面領域38はTi_{1-x}Nb_xSi_z相及びTi_{1-x}Nb_xSi_z相を含む。相互作用領域38は、約44原子%のケイ素、約19原子%のチタン、約5原子%のクロム、約1原子%のハフニウム、約31原子%のニオブという組成を有する。Nb_{1-x-y}Ti_xCr_ySi_z相が脆く、しかも異相間の熱膨張率(CTE)が異なるため、耐環境性皮膜にクラック54が生じている。これらのクラック54は自己回復性であり、追加の高温暴露や温度サイクルを受けてもクラックはそれ以上伝搬しない。

【0028】本発明の耐環境性皮膜34及びYSZ遮熱コーティング42で被覆したNb基RMIC試験片62を1600°F、2400°F及び2500°Fでの炉サイクル試験(FCT)に付した。炉サイクル試験では、被覆Nb基RMIC試験片を空气中で高温に1時間加熱し、次いで炉から取り出して送風空気で10分間冷却した。次に試験片を再度高温炉に入れた。この試験を各試験温度について、100回、すなわち100サイクル繰り返した。FCT後の被覆Nb基RMIC試験片の

検査を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて行った。図5に、2500°FでのFCTを100サイクル行った被覆Nb基RMIC試験片の断面のSEM画像を示す。図5にみられる通り、遮熱コーティング42及び耐環境性皮膜34は無傷のままで、Nb基RMIC試験片62の基材に接着している。一連の炉サイクル試験において、Nb基RMIC試験片62の基材の内部酸化はSEM検査で認められなかった。また、いずれの試験温度でもNb基RMIC試験片62の基材のベスティングは認められなかった。炉サイクル試験は、このように、Nb基RMICの高温酸化及び中間温度ベスティング感受性が、本発明の耐環境性皮膜及び遮熱コーティングの存在によって大幅に抑制されることを示している。

【0029】本明細書では様々な実施形態を説明してきたが、構成要件を種々組み合わせたり、変更又は改良を加えることは本明細書の記載に照らして当業者がなし得る事項であり、本発明の技術的範囲に属することは明らかである。例えば、耐環境性皮膜の成膜法には、本明細書で説明した各種方法の組合せも包含される。さらに、遮熱コーティングは本明細書に記載した材料以外の高融点材料からなるものであってもよい。また、耐環境性皮膜を有するNb基RMICは、高温での耐酸化性が望まれる他の用途にも使用し得る。

【図面の簡単な説明】

*

*【図1】 タービンシステムの概略図。

【図2】 ニオブ基高融点金属金属間複合材基材上に堆積した本発明の耐環境性皮膜の概略断面図。

【図3】 ニオブ基高融点金属金属間複合材基材上に堆積した本発明の耐環境性皮膜及び遮熱コーティングの概略断面図。

【図4】 Nb基RMIC基材上に堆積した本発明の耐環境性皮膜及び遮熱コーティングの走査型電子顕微鏡（SEM）画像。

10 【図5】 2500°Fで100サイクルの繰返し酸化試験に付した後のNb基RMIC基材上に堆積した本発明の耐環境性皮膜及び遮熱コーティングのSEM画像。

【符号の説明】

10 タービンシステム

11 タービン部品

12 ブレード

16 ペーン

18 シュラウド

20 ノズル

20 24 燃焼器

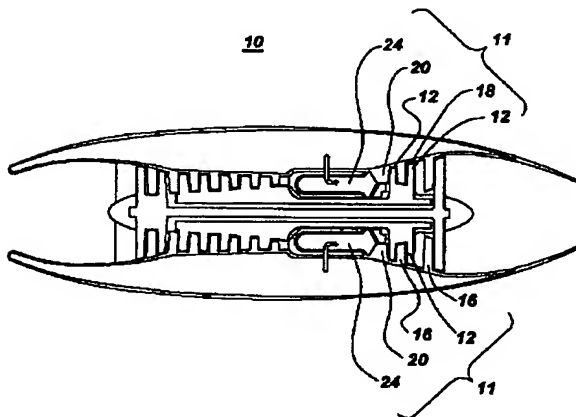
32 Nb基RMIC基材

34 耐環境性皮膜

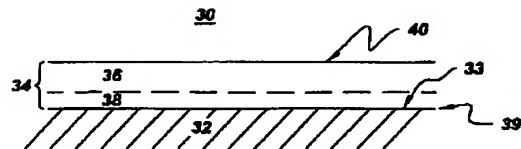
40 耐環境性皮膜の外表面

42 遮熱コーティング

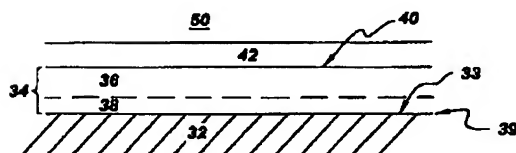
【図1】



【図2】



【図3】



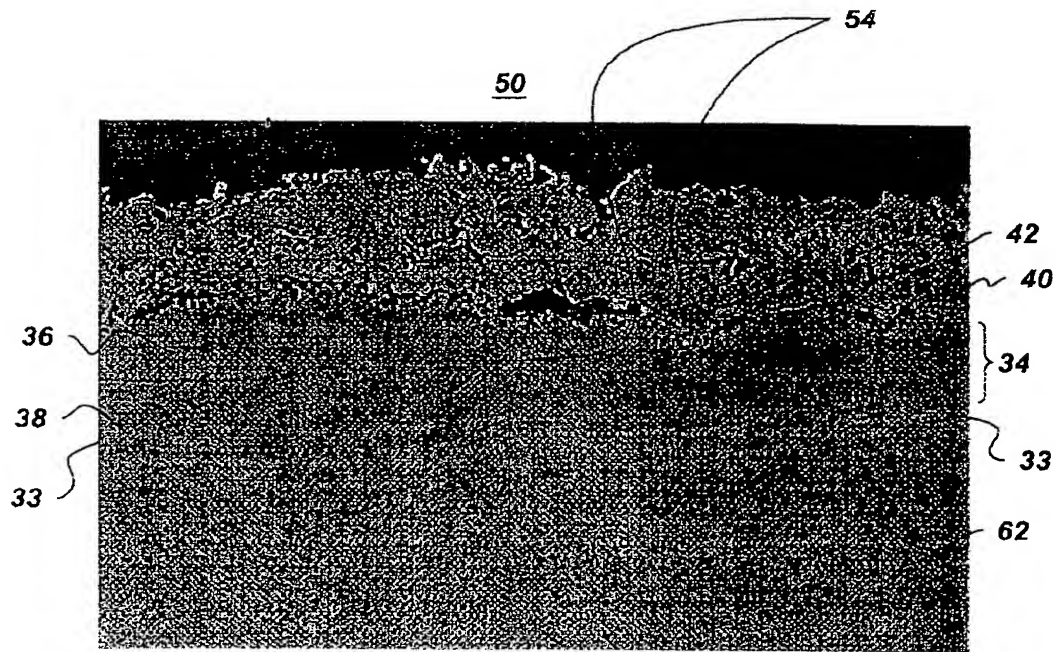
フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
F 0 1 D	5/28	F 0 1 D	5/28
	25/00		25/00
F 0 2 C	7/00	F 0 2 C	7/00
			L
			D
(72)発明者	メルビン・ロバート・ジャクソン	F ターム (参考)	3G002 AA11 AA13 BA06 BA10 CA11
	アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ		CA15 EA02 EA05 EA06 FA10
	ユナ、ニスカユナ・ドライブ、2208番		FB03 GA10 GB04
(72)発明者	バーナード・バトリック・ピウレイ		4K031 AA02 AB02 AB03 AB08 CB31
	アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ		CB32 CB33 CB34 CB36 CB37
	クタディ、ボールタウン・ロード、2305番		CB42 CB47 DA01 DA04 FA01
			4K044 AA06 AB10 BA02 BA12 BA19
			BB03 BC11 CA11 CA12 CA13
			CA14 CA22 CA24

(9)

特開2002-327284

【図4】



【図5】

50

